Zur Kenntnis der Derivate des Ortho=Toluchinolins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Wilhelm Pungs

aus

Düsseldorf.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1911.

Dekan:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent

Prof. Dr. Gattermann

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Einleitung.

Von den Jodsubstitutionsprodukten des ortho-Toluchinolins ist bisher nur das ana-Jod-ortho-Toluchinolin bekannt gewesen. Dieses war seinerzeit auf Veranlassung des Herrn Prof. Willgerodt von Beck[1] aus dem betreffenden Amido-ortho-Toluchinolin über die Diazoverbindung gewonnen worden. Beck hatte dieses Produkt hauptsächlich zu dem Zwecke hergestellt, die daraus erhältlichen Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen zu untersuchen.

Von Herrn Dr. Howitz wurde mir nun die Aufgabe gestellt, das para-Jod-ortho-Toluchinolin auf analoge Weise zu gewinnen und von den beiden isomeren Jod-Toluchinolinen zunächst die Nitro- und Amidoderivate darzustellen und in ihren Eigenschaften zu studieren.

Bei der Nitrierung von ana-Jod-ortho-Toluchinolin mußte erfahrungsgemäß die Nitrogruppe in die para-Stellung des Chinolinrings eintreten, während bei der Nitrierung des para-Jod-ortho-Toluchinolins die Bildung der ana-Nitro-Verbindung zu erwarten war. Ein direkter Stellungsnachweis konnte dadurch geführt werden, daß man die Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aminoderivaten reduzierte und in diese für die NH_2-Gruppe Jod einführte. War die Vermutung über den Eintritt der Nitrogruppe richtig, so mußte in beiden Fällen das gleiche Dijodtoluchinolin, nämlich ana-para-Dijod-ortho-

[1] Beck, Inaug.-Diss. Frbg. 1901.

Toluchinolin erhalten werden, was auch in der Tat der Fall war.

Meine weitere Aufgabe bestand darin, zu versuchen, aus den beiden Jod-Toluchinolinen durch Oxydation mit CrO_3 die entsprechenden Karbonsäuren zu gewinnen und von diesen Derivate darzustellen. Es zeigte sich aber, daß nur das ana-Jod-ortho-Toluchinolin der Oxydation mittels Chromsäure zugänglich ist und die gewünschte Säure liefert, während das isomere Jod-Toluchinolin bei dieser Reaktion entweder garnicht angegriffen oder zerstört wird. Um aber die para-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure dennoch zu erhalten, blieb mir noch ein anderer Weg übrig. Ich versuchte in die seinerzeit von Kuenzer[1] dargestellte para-Amido-ortho-Chinolinkarbonsäure Jod einzuführen, was auch gelang.

Da im Verlauf meiner Untersuchungen sich ergeben hatte, daß das ana-Jod-para-Amido-ortho-Toluchinolin durch Reduktion der betreffenden Nitroverbindung nicht ganz rein zu erhalten war, suchte ich diesen Stoff auf einem Umwege zu gewinnen. Ich ging dabei von ana-Nitro-para-Acetylamido-ortho-Toluchinolin aus, reduzierte dieses und hoffte so zu dem ana-Amido-para-Acetylamido-ortho-Toluchinolin zu gelangen. In dieses wollte ich dann Jod einführen und das erhaltene Produkt verseifen, um das gewünschte Jod-Amido-ortho-Toluchinolin zu gewinnen. Leider ließ sich dieser Gedanke nicht verwirklichen, denn bei der Reduktion des ana-Nitro-para-Acetyl-amido-ortho-Toluchinolins entstand nicht die erwartete Amidoverbindung, sondern es bildete sich durch Wasserabspaltung eine Anhydrobase.

Ich untersuchte in der Folge auch noch das Verhalten des para-Nitro-ana-Acetylamido-ortho-Toluchinolins bei der Reduktion und fand, daß hierbei zwar die Amidoverbindung zu erhalten ist, daß sie jedoch ebenfalls leicht in die Anhydroverbindung übergeht.

[1] Kuenzer, Inaug.-Diss. Frbg. 1910.

Darstellung von ana-Jod-ortho-Toluchinolin.

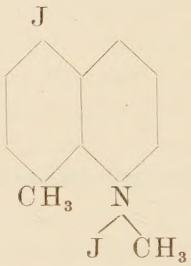
Als Ausgangsmaterial diente mir das ortho-Toluchinolin. Dieses wurde nach der Vorschrift von Nölting und Trautmann[1] nitriert und das erhaltenene Nitroprodukt in essigsaurer Lösung mit Eisenpulver reduziert. Die Amidogruppe wurde dann diazotiert und durch Jod ersetzt. Versuche, diese Reaktion nach Angaben von Beck[2], der das ana-Jod-ortho-Toluchinolin im hiesigen Laboratorium zuerst dargestellt hatte, auszuführen, ergaben schlechte Ausbeuten, da das Arbeiten mit konzentrierten Lösungen leicht zur Verharzung des Produktes führte. Gute Ausbeuten lieferte das von Claus und Grau[3] zur Darstellung der Jodchinoline angewandte Verfahren. 10 g ana-Amido-o-Toluchinolin wurden in einer Mischung von 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Wasser gelöst, unter Kühlung mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 40 g Wasser versetzt und allmählich eine Lösung von 24 g Jodkalium in 30 g Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde etwas auf dem Wasserbade erwärmt, mit NaOH alkalisch ge-

---

[1] Noelting und Trautmann, B. 23, 3673.
[2] Beck, Inaug.-Diss. Frbg. 1901.
[3] Claus und Grau, J. pr. 48, 167.

macht und das gebildete Jod-Toluchinolin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Produkt kristallisierte in feinen weißen Nadeln, die einen F. P. von 54° zeigten. Ausbeute: 80—90% des angewandten Amidoproduktes.

Jodmethylat des ana-Jod-ortho-Toluchinolins.



Um diese Verbindung darzustellen, erhitzte ich zuerst ana-Jod-ortho-Toluchinolin mit wasserfreiem Jodmethyl im Bombenrohr drei Stunden auf 130°, erhielt aber nur ganz verschwindende Ausbeuten. Ein besseres Resultat erzielte ich durch 2—3tägiges Erhitzen der beiden Komponenten auf 80—90°. Auf diesem Wege erhielt ich ein vollständig reines Jodmethylat. Das Reaktionsprodukt behandelte ich mehrfach mit Äther, um etwa noch vorhandenes Jodmethyl und unverändertes ana-Jod-ortho-Toluchinolin zu entfernen. Der in Äther unlösliche Rückstand löste sich leicht und vollständig in kochendem Wasser auf. Aus der filtrierten Lösung schied sich das Jodmethylat beim Erkalten in derben Nadeln ab. Sie schmelzen bei 223° und enthalten kein Kristallwasser.

Analyse:

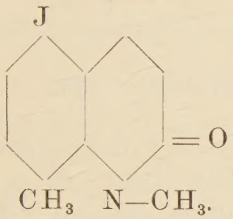
Jodbestimmung des in wässeriger Lösung mit Silbernitrat fällbaren Jods.

Sbst.: 0,1129 g. Ag J.: 0,0645 g.

$C_{11}H_{11}J_2N$ (Mol.-Gew. 411).

Berechnet:	Gefunden:
30,90 % J.	30,88 % J.

Ana-Jod-ortho-Methyl-N-Methyl-Chinolon.



Das Jodmethylat ließ sich nach der von Decker[1] angegebenen Methode zum Chinolon oxydieren. Es wurde in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten tropfenweise in eine gut gekühlte, stark alkalische Lösung von Ferricyankalium in Wasser eingetragen. Das Chinolon fiel sofort in weißen Flocken aus, die sich rasch zu Boden setzten. Der Niederschlag wurde nach längerem Stehen abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. In mäßig verdünntem Alkohol gelöst, scheidet sich das Chinolon beim Abkühlen zuerst ölig ab; es erstarrt jedoch im Verlauf einiger Stunden zu kleinen weißen Nadeln, die bei 92° schmelzen und kein Kristallwasser enthalten.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

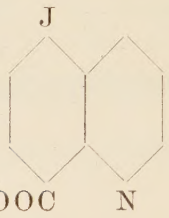
Sbst.: 0,1001 g. CO_2: 0,1629 g. H_2O: 0,0294 g.

$C_{11}H_{10}NOJ$ (Mol.-Gew.: 299).

Berechnet:	Gefunden:
44,14 % C.	44,37 % C.
3,37 % H.	3,28 % H.

[1] Decker, J. pr. 45. 162.

Ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Das ana-Jod-ortho-Toluchinolin läßt sich mit Chromsäure verhältnismäßig leicht und in annehmbarer Ausbeute zur Karbonsäure oxydieren. Bei der Ausführung des Versuches hielt ich mich an die Vorschrift, die Arndt[1] zur Oxydation von ana-Nitro-ortho-Toluchinolin zu der betreffenden Säure gegeben hatte.

Ich löste 3 g ana-Jod-ortho-Toluchinolin in einer Mischung von 15 g konz. Schwefelsäure und 15 g Wasser, erhitzte am Rückflußkühler zum Sieden und ließ aus einem Tropftrichter allmählich eine Lösung von 9 g CrO_3 in 40 g Wasser hinzutropfen. Es empfiehlt sich weder zu schnell noch zu konzentriert zu arbeiten, da sonst leicht Zersetzung unter Jodabscheidung eintritt. Nach 2—3 Stunden ist das Reaktionsgemisch gleichmäßig grün gefärbt und die Oxydation beendet. Gießt man jetzt in Wasser, so scheidet sich beim Erkalten die Säure in Form ihres schwer löslichen Pyrochromats aus. Allerdings fällt dabei auch das Chromat des unveränderten Jodproduktes mit aus. Der Niederschlag wird nach dem Absaugen mit Wasser und überschüssiger Natronlauge erwärmt, wobei sowohl das Chromat der Jodchinolinkarbonsäure, als auch dasjenige des Jodtoluchinolins zerlegt werden. Von dem ausgeschiedenen Jodtoluchinolin wird nach dem Erkalten abfiltriert und aus der alkalischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von verd. HCl die Jodchinolinkarbonsäure

[1] Arndt, Inaugural-Diss. Frbg. 1908.

in Form eines feinen, weißen, aus kleinen Nädelchen bestehenden Niederschlages ausgefällt. Die Säure kristallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 208°. Sie enthalten kein Kristallwasser.

Ausbeute: 50—75 % des angewandten Jodproduktes.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

Sbst.: 0,1030 g, CO_2: 0,1530 g, H_2O: 0,0181 g.

$C_{10}H_6NJO_2$ (Mol.-Gew. 299).

Berechnet:	Gefunden:
40,15 % C.	40,51 % C.
2,00 % H.	1,96 % H.

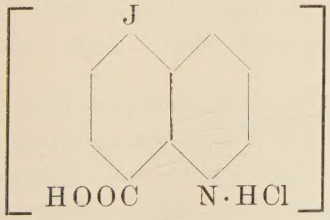
J-Bestimmung.

Sbst.: 0,1190 g, AgJ: 0,0932 g.

Berechnet:	Gefunden:
42,46 % J.	42,34 % J.

Von der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure stellte ich mit Säuren und Basen Salze her, um sowohl den sauren wie den basischen Charakter der Verbindung zu kennzeichnen.

Platindoppelsalz der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



$PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$

Die salzsaure Lösung der Säure versetzte ich in

der Hitze mit einem Überschuß von Platinchlorid. Beim Abkühlen kristallisierte das Doppelsalz in goldgelben, glänzenden Blättchen; diese wurden abfiltriert, mit etwas verdünnter HCl und später mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Das Salz enthält $2^1/_2$ Moleküle Kristallwasser.

Analyse:

H_2O-Bestimmung.

0,3310 g Sbst. verloren bei 120° 0,0147 g H_2O.

$(C_{10}H_6NJO_2HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$ (Mol.-Gew. 1053).

Berechnet:	Gefunden:
4,27% H_2O.	4,44% H_2O.

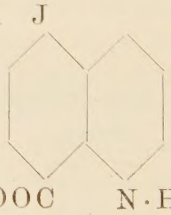
Platinbestimmung.

Sbst. (wasserfrei) 0,2117 g, Pt: 0,0406 g.

$(C_{10}H_6NJO_2HCl)_2PtCl_4$ (Mol.-Gew. 1008).

Berechnet:	Gefunden:
19,33% Pt.	19,18% Pt.

Salzsaures Salz der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Die ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure löste ich in verdünnter Salzsäure in der Wärme auf und ließ, nachdem die Lösung etwas eingedampft war, langsam erkalten. Das salzsaure Salz schied sich in kleinen, gelben Nadeln ab. Beim Erhitzen auf 100° trat keine Ge-

wichtsabnahme ein. Das Salz enthielt also kein Kristallwasser, verlor aber beim Erhitzen auf 130° die gesamte Salzsäure.

Analyse:

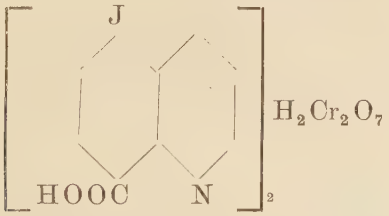
HCl-Bestimmung.

0,1054 g Sbst. ergaben beim Erhitzen auf 130° bis zum konstanten Gewicht 0,0116 g HCl.

$C_{10}H_7NO_2JCl$ (Mol.-Gew. 335).

Berechnet:	Gefunden:
10,88% HCl.	11,00% HCl.

Chromat der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Die Darstellung dieses Salzes war für mich deshalb von Interesse, weil die Säure, wie schon angegeben, bei ihrer Gewinnung als Chromat ausfiel.

Ich löste die Jodchinolinkarbonsäure in mäßig konzentrierter Schwefelsäure und versetzte mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Chromsäure im Überschuß. Beim Erkalten fiel das Salz in orangefarbenen Kristallen aus. Diese enthielten kein Kristallwasser.

Analyse:

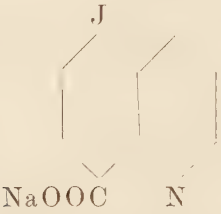
Cr-Bestimmung.

0,1341 g Sbst. gaben beim Abglühen 0,0258 g Cr_2O_3

$(C_{10}H_6NJO_2)_2H_2Cr_2O_7$ (Mol.-Gew. 816).

Berechnet:	Gefunden:
12,78 % Cr.	13,17 % Cr.

Natriumsalz der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Die Säure wurde in kochendem Wasser suspendiert und in der Wärme mit reinem kohlensauren Natron neutralisiert. Unter Aufschäumen setzen sich auch die etwa nicht gelösten Teilchen der Säure zum Natriumsalz um. Aus der filtrierten und stark eingedampften Lösung schied sich das Salz in weißen, glänzenden Blättchen ab, die ein Molekül Kristallwasser enthalten.

Analyse:

Kristallwasserbestimmung.

0,3031 g Sbst. verloren bei 110° 0,0162 g H_2O.

$C_{10}H_5NJO_2Na + H_2O$ (Mol.-Gew. 339).

Berechnet:	Gefunden:
5,31 % H_2O.	5,34 % H_2O.

Natrium-Bestimmung.

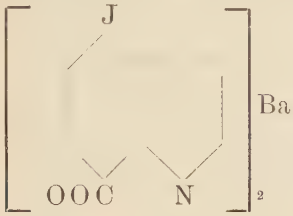
Sbst.: 0,1360 g. Na_2SO_4: 0,0301 g.

$C_{10}H_5NJO_2Na$ (Mol.-Gew. 321).

Berechnet:	Gefunden:
7,18 % Na.	7,17 % Na.

Die Na-Bestimmung wurde durch Abrauchen mit H_2SO_4 und darauffolgendes Glühen ausgeführt.

Bariumsalz der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



1 g der Säure löste ich in viel Wasser und versetzte die siedende Lösung allmählich mit verdünntem Barytwasser bis zur genau neutralen Reaktion. Nach starkem Eindampfen fiel das Salz in kleinen Blättchen aus. Es wurde aus Wasser umkristallisiert. Das Bariumsalz enthält kein Kristallwasser.

Analyse:

Ba-Bestimmung.

Sbst.: 0,1611 g, $BaSO_4$:0,0515 g.

$(C_{10}H_5NJO_2)_2Ba$ (Mol.-Gew. 733).

Berechnet:	Gefunden:
18,75 % Ba.	18,82 % Ba.

Silbersalz der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.

Die vollkommen neutrale Lösung des Natriumsalzes versetzte ich mit Silbernitrat im Überschuß. Das Silbersalz fiel sofort als voluminöser weißer Niederschlag aus, der aber nach einigem Stehen kristallinisch wurde. Das

Salz wurde abfiltriert, gut augewaschen und getrocknet. Es färbt sich am Licht schwach rötlich.

Analyse:

Ag-Bestimmung.

Sbst.: 0,2159 g, AgCl: 0,0759 g.

$C_{10}H_5NJO_2Ag$ (Mol.-Gew. 406).

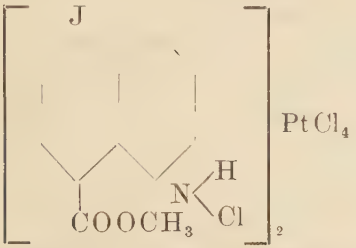
Berechnet:	Gefunden:
26,58 % Ag.	26,46 % Ag.

Methylester der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.

Diese Verbindung kann durch Behandeln der Säure mit Methylalkohol und Salzsäuregas nach der üblichen Methode gewonnen werden.

Ich suspendierte 1 g der Säure in 50 ccm Methylalkohol und leitete bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas ein. Nach einigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt, dann der überschüssige Alkohol verdampft und der Rückstand mit etwas Wasser verdünnt. Beim Neutralisieren mit Sodalösung scheidet sich der Ester als Öl ab. Um diesen von der Flüssigkeit zu trennen, schüttelte ich das Reaktionsprodukt mehrfach mit Äther aus. Beim Verdampfen des Äthers blieb der Ester als aromatisch riechendes Öl zurück. Dieses wurde auch nach monatelangem Stehen im Exsikkator nicht fest. Ich identifizierte deshalb den Ester durch sein Platinsalz.

Platindoppelsalz des Methylesters der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Zu der salzsauren Lösung des Methylesters gab ich im Überschuß Platinchlorid. Sofort fiel das Salz als kristallinischer Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und mit etwas verdünnter HCl nachgewaschen. Das Salz enthielt kein Kristallwasser.

Analyse:

Pt-Bestimmung.

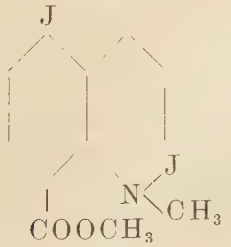
Sbst.: 0,1203 g, Pt: 0,0227 g.

$(C_{11}H_8NJO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ (Mol.-Gew. 1036).

Berechnet:	Gefunden:
18,82% Pt.	18,87% Pt.

Es gelang mir, den Ester auch durch 3stündiges Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl im Bombenrohr auf 130° zu erhalten. Doch waren die Ausbeuten an Ester sehr gering. In der Hauptsache hatte sich das Jodmethylat des Esters gebildet.

Jodmethylat des Methylesters der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Das Silbersalz der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure wurde im Bombenrohr mit JCH_3 wie vorher angegeben, erhitzt. Nachdem der gebildete Ester mit Äther ausgezogen war, behandelte ich den Rückstand mit kochendem Wasser, um zu untersuchen, ob etwa das mit dem Ester isomere Betain entstanden war, was bei der geringen Ausbeute an Ester nicht ausgeschlossen schien. Aus dem wässrigen Auszuge fielen aber nach einigem Eindampfen orangerote Kristalle aus, die sich als das Jodmethylat des Methylesters erwiesen. Dieses war durch Einwirkung des überschüssigen JCH_3 auf den intermediär gebildeten Ester entstanden. Das aus Wasser umkristallisierte Jodmethylat schmolz bei 194°.

Analyse:

J-Bestimmung des in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ fällbaren Jods.

Sbst.: 0,1100 g, AgJ: 0,0571 g

$C_{12}H_{11}NJ_2O_2$ (Mol.-Gew. 455).

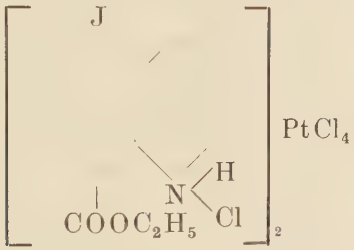
Berechnet:	Gefunden:
27,91% J.	28,05% J.

Äthylester der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.

Der Äthylester der Säure wurde analog dem Methylester dargestellt, und zwar durch Behandeln der äthylalkoholischen Lösung mit HCl-Gas. Beim Neutralisieren des Reaktionsgemisches mit Natriumkarbonat fällt auch dieser Ester als Öl aus. Beim Ausschütteln

mit Äther und nachherigem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt der Äthylester als gelbliches Öl zurück. Er war ebensowenig zum Kristallisieren zu bringen wie der Methylester und wurde deshalb durch sein Platinsalz identifiziert. Die Ausbeuten an Äthylester sind sehr gering, da ein großer Teil der Säure garnicht in Reaktion tritt.

Platindoppelsalz des Äthylesters der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Der Ester wurde in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid im Überschuß versetzt. Das Platinsalz scheidet sich sofort in glänzenden Blättchen ab.

Analyse:

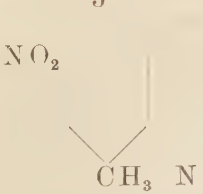
Pt-Bestimmung.

Sbst.: 0,2123 g, Pt: 0,0390 g.

$(C_{12}H_{10}NJO_2HCl)_2PtCl_4$ (Mol.-Gew. 1064).

Berechnet:	Gefunden:
18,31% Pt.	18,37% Pt.

Ana-Jod-para-Nitro-ortho-Toluchinolin.



Die Nitrierung des ana-Jod-ortho-Toluchinolins ge-

staltete sich äußerst schwierig. Mit den üblichen Nitrierungsgemischen konnte ich nichts erreichen, da meist eine starke Jodabscheidung eintrat und das Jod durch die Nitrogruppe ersetzt wurde. Nach langwierigen Versuchen gelang es mir, geeignete Versuchsbedingungen ausfindig zu machen, unter denen die Nitrierung gelingt. Vorausschicken will ich, daß die Reaktion äußerst empfindlich ist. Kleine Abweichungen von der Versuchsanordnung stellen das Gelingen der Reaktion sehr in Frage.

1 g ana-Jod-ortho-Toluchinolin wurde in 10 g konzentrierter H_2SO_4 gelöst und die Lösung unter guter Kühlung rasch mit einem Gemisch von 8 g konzentrierter H_2SO_4 und 1,6 g rauchender HNO_3 (spez. Gewicht 1,52) versetzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dann $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt. Die Beendigung der Reaktion ist nicht ohne weiteres zu erkennen. Man muß sich deshalb über den Fortgang der Reaktion durch Eingießen kleiner Proben in Wasser überzeugen. Entsteht sofort ein dicker, gelber Niederschlag, so ist die Reaktion beendet und das Gemisch wird ganz allmählich unter gutem Umrühren in Eiswasser gegossen. Verfährt man hierbei nicht vorsichtig, so tritt durch die Erwärmung sofort Zersetzung unter Jodabscheidung ein. Das ana-Jod-para-Nitro-ortho-Toluchinolin fiel als gelber Niederschlag zu Boden. Dieser wurde sofort abfiltriert, gut ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Das Produkt kristallisierte in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 197 °.

Analyse:

N-Bestimmung.

Sbst.: 0,1330 g, N: 11 ccm bei 23 °, 740 mm.

$C_{10}H_7N_2O_2J$ (Mol.-Gew. 314).

Berechnet:	Gefunden:
8,92 % N.	9,02 % N.

J-Bestimmung.

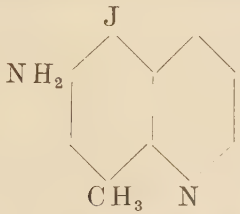
Sbst.: 0,940 g, AgJ: 0,0698 g.

$C_{10}H_7N_2O_2J$ (Mol.-Gew. 314).

Berechnet:	Gefunden:
40,44 % J.	40,13 % J.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Nitrogruppe in dem erhaltenen Nitro-Jod-Toluchinolin die para-Stellung des Chinolinrings einnimmt. Außerdem ist es mir später gelungen, einen direkten Stellungsnachweis über das Dijodchinolin zu liefern.

Ana-Jod-para-Amido-ortho-Toluchinolin.



Die Reduktion der Nitroverbindung führte ich mit Eisen und Essigsäure aus. Ich rührte 10 g Eisenpulver mit etwas Wasser zu einem dünnen Brei an, fügte einige Tropfen verdünnte Essigsäure hinzu und trug allmählich unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade 1 g des Nitroproduktes in die Mischung ein. Unter lebhaftem Aufschäumen trat die Reaktion ein. War diese beendet, so machte ich mit Sodalösung schwach alkalisch, dampfte das Reaktionsgemisch fast bis zur Trockne ein und zog den Rückstand mehrfach am Rückflußkühler mit Benzol aus. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels kristallisierte das Amin in feinen, gelblichen Nadeln aus. Eigentümlicherweise zeigte das Produkt keinen Schmelzpunkt, und es fiel auch die Jod-Bestimmung immer etwas zu niedrig aus. Dies war nur so zu erklären, daß

sich wahrscheinlich zu einem kleinen Teile hochmolekulare Verbindungen bildeten. Eine Reinigung war nicht durchführbar, und andere Reduktionsmethoden führten zu keinem besseren Resultat. Daß es sich aber wirklich in der Hauptsache um das ana-Jod-para-Amido-ortho-Toluchinolin handelte, konnte ich dadurch nachweisen, daß es mir gelang, durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod ein Dijodmethylchinolin herzustellen, das ich auch auf einem anderen Wege noch erhalten konnte.

Analyse:

N-Bestimmung.

Sbst.: 0,1304 g, N: 11,7 ccm bei 26°, 738 mm.
$C_{10}H_9N_2J$ (Mol.-Gew. 284).

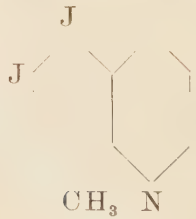
Berechnet:	Gefunden:
9,86% N.	9,61% N.

J-Bestimmung.

Sbst.: 0,1101 g, AgJ: 0,0879 g.
$C_{10}H_9N_2J$ (Mol.-Gew. 284).

Berechnet:	Gefunden:
44,71% J.	43,15% J.

Para-ana-Dijod-ortho-Toluchinolin.



Dieses Produkt stellte ich aus para-Jod-ana-Amido-ortho-Toluchinolin durch Diazotieren und Einführen von Jod für die Diazogruppe dar. Da die Ausbeuten je-

doch schlecht waren, konnte ich von dem so erhaltenen Präparat die Analyse nicht ausführen. Das mit Wasserdampf übergehende Para-ana-Dijod-ortho-Toluchinolin zeigte einen Schmelzpunkt von 114°. Es kristallisierte in kleinen weißen Nadeln und ist zweifellos identisch mit dem aus para-Jod-ana-Amido-ortho-Toluchinolin erhaltenen Dijodprodukt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Einführung von Jod in die Para-Stellung des Chinolins im allgemeinen weit schwieriger verläuft, als dies in den anderen Stellungen der Fall ist, eine Tatsache, auf die schon H. Fränkel[1] aufmerksam gemacht hat. Die Ausbeuten sind in diesem Falle immer äußerst schlecht. Außer bei dem beschriebenen para-ana-Dijod-ortho-Toluchinolin machte ich die gleiche Beobachtung bei der Einführung von Jod in das para-Amido-ortho-Toluchinolin und in die para-Amido-ortho-Chinolinkarbonsäure.

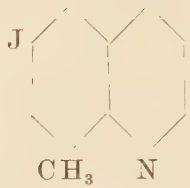
Da mit den eben beschriebenen Arbeiten die Untersuchungen über die Derivate des ana-Jod-ortho-Toluchinolins im wesentlichen abgeschlossen waren, versuchte ich, das bisher noch unbekannte para-Jod-ortho-Toluchinolin darzustellen und in seinen Derivaten zu studieren.

Zu diesem Zwecke mußte ich vom para-Amido-ortho-Toluchinolin ausgehen. Um dieses zu erhalten, hatte ich zunächst größere Mengen von para-Nitro-ortho-Toluchinolin zu beschaffen, die ich aus meta-Nitro-ortho-Toluidin mittels der Skraupschen Synthese erhielt. Es wurde dabei nach der Vorschrift von Lellmann und Ziemssen[2] gearbeitet, nur mit dem Unterschiede, daß statt Nitrobenzol Arsensäure verwandt wurde. Das unreine Rohprodukt wurde mit Äther oder Benzol ausgezogen und das reine para-Nitro-ortho-Toluchinolin, wie schon früher für das ana-Nitro-ortho-Toluchinolin an-

[1] H. Fränkel, Inaug.-Diss. Frbg. 1908.
[2] Lellmann und Ziemssen B. 24. 2116.

gegeben, mit Eisenpulver und Essigsäure zu der betreffenden Amidoverbindung reduziert. Aus 50 g meta-Nitro-o-Toluidin erhielt ich meistens 33 g para-Amido-ortho-Toluchinolin.

Para-Jod-ortho-Toluchinolin.



Die Ausbeute an Jodprodukt war aus dem früher angegebenen Grunde schlecht. Es gelang mir, diese durch die folgende Versuchsanordnung etwas zu verbessern.

Ich löste 5 g para-Amido-ortho-Toluchinolin in einer Mischung von 20 g konzentrierter H_2SO_4 und 20 g H_2O. Zu der gut gekühlten Lösung ließ ich unter kräftigem Umrühren mit der Turbine eine Lösung von 2,5 g $NaNO_2$ in 20 g Wasser allmählich zutropfen. Nachdem die Diazotierung beendet war, ließ ich das Reaktionsgemisch etwa $^1/_4$ Stunde in der Kälte stehen und gab dann unter Umrühren eine Lösung von 12 g Jodkalium in Wasser tropfenweise hinzu. Nachdem alles zugegeben war, ließ ich das Gemisch zuerst in der Kälte, dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmte es schließlich bis zur Beendigung der Reaktion kurze Zeit auf dem Wasserbade auf höchstens 70°. Um die Base in Freiheit zu setzen wurde das Reaktionsgemisch mit konzentrierter NaOH alkalisch gemacht. Am besten arbeitet man hierbei auch unter Kühlung, denn ich machte die Beobachtung, daß ein großer Teil des gebildeteten Jodproduktes verharzte, wenn sich das Reaktionsgemisch durch die plötzlich freiwerdende Neutralisationswärme zu stark erhitzte. Das gebildete para-Jod-

ortho-Toluchinolin wurde mit Wasserdämpfen überdestilliert. Es ging anfangs in Form gelblicher Öltröpfchen über, die aber bald erstarrten. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte es in langen weißen Nadeln, die den Schmelzpunkt von 56° zeigten.

Analyse:

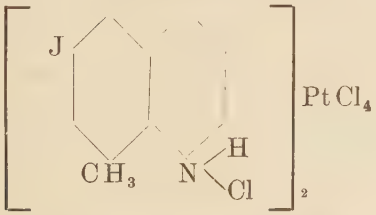
J-Bestimmung.

Sbst.: 0,1477 g, AgJ: 0,1282 g.

$C_{10}H_8NJ$ (Mol.-Gew. 269).

Berechnet:	Gefunden:
47,21 % J.	46,92 % J.

Platindoppelsalz des para-Jod-ortho-Toluchinolins.



Löst man das Jodprodukt in konzentrierter HCl und versetzt mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz in orangefarbenen kleinen Nädelchen aus. Diese wurden abfiltriert mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen und getrocknet.

Analyse:

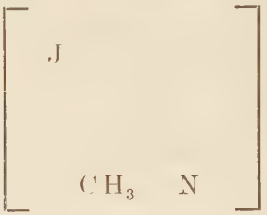
Pt-Bestimmung.

Sbst.: 0,1498 g, Pt: 0,0310 g.

$(C_{10}H_8JN \cdot HCl)_2PtCl_4$ (Mol.-Gew. 948).

Berechnet:	Gefunden:
20,54 % Pt.	20,69 % Pt.

Chromat des para-Jod-ortho-Toluchinolins.



Para-Jod-ortho-Toluchinolin wurde in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter H_2SO_4 gelöst und zu der kochenden Lösung eine genügende Menge einer wässrigen Kaliumbichromatlösung hinzugefügt. Beim Erkalten kristallisierte das Salz in langen, rotgelben Nadeln aus.

Analyse:

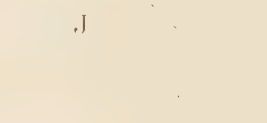
Cr-Bestimmung.

Sbst.: 0,1708 g, Cr_2O_3: 0,0349 g.

$(C_{10}H_8NJ)_2H_2Cr_2O_7$ (Mol.-Gew. 756).

Berechnet:	Gefunden:
13,78 % Cr.	13,99 % Cr.

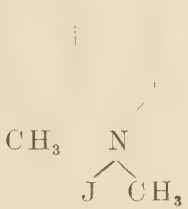
Salpetersaures Salz des para-Jod-ortho-Toluchinolins.



Versuche ergaben, daß das Jodprodukt ein verhältnismäßig schwerlösliches salpetersaures Salz bildete. Ich löste das para-Jod-ortho-Toluchinolin in wenig verdünnter Salpetersäure unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter HNO_3. Nach längerem Stehen kristallisierte das salpetersaure Salz in langen gelben Nadeln aus.

Diese wurden abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das Salz enthält kein Kristallwasser; es ist an der Luft gut haltbar.

Jodmethylat des para-Jod-ortho-Toluchinolins.



Während das ana-Jod-ortho-Toluchinolin nur äußerst schwer ein Jodmethylat lieferte, addierte das para-Jod-ortho-Toluchinolin sehr leicht Jodmethyl.

Ich erhitzte 1 g para-Jod-ortho-Toluchinolin mit einem kleinen Überschuß von Jodmethyl 2—3 Stunden im Bombenrohr auf 120°. Das gebildete Rohprodukt zog ich mehrmals mit Äther aus, um unverändertes Jodprodukt und unverbrauchtes Jodmethyl zu entfernen. Der Rückstand löste sich leicht in kochendem Wasser. Die gelbe Lösung wurde von geringen Mengen gebildeter Polyjodide abfiltriert und der Kristallisation überlassen. Aus der erkalteten Lösung kristallisierte das Jodmethylat in langen, orangefarbenen Nadeln aus. Diese wurden abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sie enthalten kein Kristallwasser und schmelzen bei 243°.

Analyse:

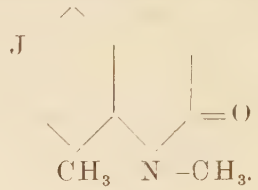
Jodbestimmung des in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ fällbaren Jods.

Sbst.: 0,1219 g, AgJ: 0,0702 g.

$C_{11}H_{11}J_2N$ (Mol.-Gew. 411).

Berechnet:	Gefunden:
30,90 % J.	31,12 % J.

Para-Jod-N-Methyl-ortho-Toluchinolon.



Das Jodmethylat wurde nach der von Decker[1] angegebenen Methode in das Chinolon übergeführt.

0,5 g des Jodmethylats wurden in viel Wasser gelöst und tropfenweise zu einer gut gekühlten stark alkalischen Lösung von 3 g Ferricyankalium hinzugegeben. Das gebildete Chinolon wurde nach längerem Stehen an der Saugpumpe filtriert, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Die durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol erhaltenen gelblich weißen Nädelchen zeigten einen Schmelzpunkt von 146 °.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

Sbst.: 0,1290 g, CO_2: 0,2101 g, H_2O: 0,0384 g.

$C_{11}H_{10}NOJ$ (Mol.-Gew. 299).

Berechnet:	Gefunden:
44,14 % C.	44,42 % C.
3,37 % H.	3,33 % H.

Versuche zur Darstellung der para Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.

Zuerst versuchte ich die Säure durch Oxydation von para-Jod-ortho-Toluchinolin mit Chromsäure zu gewinnen, was bei dem ana-Jod-ortho-Toluchinolin sehr gut gelungen war. Aber in diesem Falle ergaben sich

[1] Decker, J. pr. 45. 162.

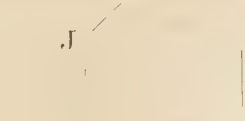
bei der Ausführung des Versuches unüberwindliche Schwierigkeiten.

Trotz verschiedenster Versuchsbedingungen und Anwendung verschiedener Temperaturen konnte ich keine Jodchinolinkarbonsäure gewinnen. Entweder wurde das Jodprodukt garnicht angegriffen oder durch die Oxydation völlig zerstört.

Um nun aber doch zu der para-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure zu gelangen, versuchte ich einen anderen Weg einzuschlagen.

Kuenzer[1] hat seinerzeit durch Oxydation von para-Nitro-ortho-Toluchinolin die entsprechende Nitrochinolinkarbonsäure dargestellt und diese durch Reduktion in die Amidosäure übergeführt. Aus der letzteren mußte durch Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe durch Jod die Jodchinolinkarbonsäure zu erhalten sein. Was die Darstellung der para-Amido-ortho-Chinolinkarbonsaure anbelangt, so hielt ich mich dabei genau an die von Kuenzer[1] gegebene Vorschrift. Die Amidosäure wird dabei als salzsaures Salz erhalten. Da es oft recht schwierig ist, die Säure aus ihrem Salze frei zu machen, versuchte ich direkt das salzsaure Salz der para-Amido-ortho-Chinolinkarbonsäure in salzsaurer Lösung zu diazotieren und in die Diazoverbindung Jod einzuführen. Es zeigte sich aber, daß auf diese Weise nicht die gewünschte Jodkarbonsäure entstand. Ich machte deshalb die Amidosäure aus ihrem Salze frei, und arbeitete diesmal mit Erfolg in schwefelsaurer Lösung.

Para-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



[1] Kuenzer, Inaug.-Diss. Freiburg 1910.

1 g der para-Amido-ortho-Chinolinkarbonsäure wurde in einer Mischung von 2 Teilen konzentrierter H_2SO_4 und 3 Teilen H_2O gelöst und diese mit einer Lösung von 0,2 g $NaNO_2$ in 3 g H_2O diazotiert. War die Diazotierung beendet, was erst nach einigem Stehen der Fall war, so wurde zu dem Reaktionsgemisch eine Lösung von 1 g KJ in 5 g H_2O allmählich hinzugegeben. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung erfolgte die Umsetzung. Ich ließ etwa $^1/_4$ Stunde in der Kälte stehen, erwärmte dann einige Zeit auf dem Wasserbade auf 70°, filtrierte von dem entstandenen Harze ab und machte die klare Lösung mit Ammoniak genau neutral. Es fiel ein brauner Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Weitere Mengen des Reaktionsproduktes waren durch Ausziehen des Harzes mit verdünnter H_2SO_4 und nachherige Fällung mit Ammoniak zu erhalten. Recht erhebliche Schwierigkeiten bereitete es, die so erhaltene rohe Säure zu reinigen. Durch Wasser oder Alkohol war die Jodkarbonsäure nicht von ihren Verunreinigungen zu trennen. Eine Reinigung durch wiederholtes Auflösen in Schwefelsäure und Fällen mit NaOH erwies sich als aussichtslos. Schließlich erhielt ich die Säure dadurch nahezu rein, daß ich das Reaktionsprodukt mehrfach mit Benzol am Rückflußkühler auszog und vom Ungelösten abfiltrierte. Aus der Benzol-Lösung fiel die Säure auf Zusatz von viel Ligroin in langen weißen Nadeln aus. Will man sie völlig rein haben, so kann man sie aus Alkohol oder Wasser kristallisieren F. P. 224°. Die Jodkarbonsäure läßt sich ohne wesentliche Zersetzung sublimieren. Man erhält gelblich weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 226°.

Es war nicht angängig, größere Mengen der Säure darzustellen. Waren die Ausbeuten an Amidosäure schon schlecht, so war dies erst recht von der Jodkarbonsäure zu erwarten, da es sich wiederum um eine Einführung von Jod in die para-Stellung des Tolu-

chinolins handelte. Ich beschränkte mich daher auf die Analyse der Säure selbst sowie auf die Darstellung ihres Platindoppelsalzes.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

Sbst.: 0,1045 g, CO_2: 0,1537 g, H_2O: 0,0244 g.

$C_{10}H_6NJO_2$ (Mol.-Gew. 299).

Berechnet:	Gefunden:
40,25 % C.	40,11 % C.
2,00 % H.	2,61 % H.

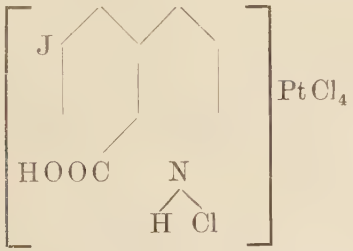
J-Bestimmung.

Sbst.: 0,1348 g, AgJ: 0,1051 g.

$C_{10}H_6NJO_2$ (Mol.-Gew. 299).

Berechnet:	Gefunden:
42,46 % J.	42,14 % J.

Platindoppelsalz der para-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure.



0,5 g der Säure löste ich in etwas verdünnter Salzsäure und fügte Platinchlorid hinzu. Nach einigem Stehen, besonders beim Reiben mit einem Glasstabe an den Wandungen des Gefäßes, fiel das Salz in gelben Blättchen aus. Es enthielt $1\,^1/_2$ Moleküle Kristallwasser.

Analyse:

Kristallwasserbestimmung.

Sbst.: 0,2037 g, H_2O: 0,0450 g.

$(C_{11}H_8NJO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 1^1/_2 H_2O$. (Mol.-Gew. 1035).

Berechnet:	Gefunden:
2,60 % H_2O.	2,20 % H_2O.

Platinbestimmung.

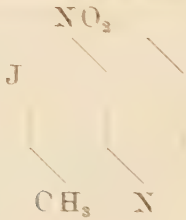
Sbst.: 0,1992 g, Pt: 0,0390 g

$(C_{11}H_8NJO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

(Mol.-Gew. 1008).

Berechnet:	Gefunden:
19,33 % Pt.	19,57 % Pt.

Para-Jod-ana-Nitro-ortho-Toluchinolin.



Wie vorauszusehen war, ließ sich das para-Jod-ortho-Toluchinolin leicht nitrieren, da in dieser Verbindung die ana-Stellung frei ist, die gerne von der Nitrogruppe eingenommen wird. Die Ausbeuten sind fast quantitativ.

Ich trug 1 g des Jodproduktes allmählich in ein Gemisch von 5 g rauchender Salpetersäure und 6 g konzentrierter Schwefelsäure ein. Wenn alles gelöst war, erwärmte ich etwa 10 Minuten auf dem Dampfbade und goß dann das Reaktionsprodukt in viel Wasser. Sofort fiel das Nitroprodukt als ein etwas rötlich gefärbter, kristallinischer Niederschlag aus. Aus Alkohol umkristalli-

siert bildet das para-Jod-ana-Nitro-ortho-Toluchinolin hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 129°.

Analyse:

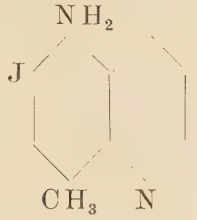
N-Bestimmung.

Sbst.: 0,1334 g, N: 10,4 ccm bei 22°; 746 mm.

$C_{10}H_7N_2O_2J$ (Mol.-Gew. 314).

Berechnet:	Gefunden:
8,92% N.	8,60% N.

Para-Jod-ana-Amido-ortho-Toluchinolin.



Das para-Jod-ana-Nitro-ortho-Toluchinolin reduzierte ich auf die schon früher angegebene Weise durch Verreiben mit einem Brei aus Eisenpulver und Wasser, dem etwas Essigsäure zugefügt war. Das zur Trockne eingedampfte Reaktionsprodukt zog ich am Rückflußkühler mehrfach mit Äther aus. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb das Amidoprodukt in gelben, kleinen Nadeln zurück, die aus Alkohol umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 145° zeigten.

Analyse:

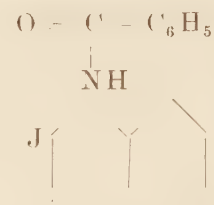
N-Bestimmung.

Sbst.: 0,1203 g, N: 10,8 ccm bei 25°; 740 mm.

$C_{10}H_9N_2J$ (Mol.-Gew. 284).

Berechnet:	Gefunden:
9,85% N.	9,70% N.

Benzoyl-ana-Amido-para-Jod-ortho-Toluchinolin.



CH_3 N

Um die Eigenschaften des ana-Amido-para-Jod-ortho-Toluchinolins noch besonders zu kennzeichnen, versuchte ich den Benzoylrest nach der Schotten-Baumannschen Reaktion in die Amidogruppe einzuführen. Das Amidoprodukt wurde mit wenig Wasser und etwas Benzoylchlorid versetzt, das Gemisch mit NaOH alkalisch gemacht und unter öfterem Umschütteln gelinde erwärmt. Beim Erkalten schieden sich rötlich gefärbte Brocken ab, die abfiltriert und, um etwa gebildete Benzoesäure zu entfernen, nochmals mit Natronlauge erwärmt wurden. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Absaugen gut ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich gelblich weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 240° ab.

Analyse:

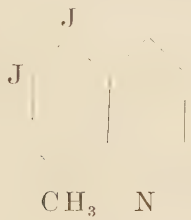
C- und H-Bestimmung.

Sbst.: 0,1447 g, CO_2: 0,2791 g, H_2O: 0,0482 g.

$C_{17}H_{13}N_2JO$ (Mol.-Gew. 388).

Berechnet:	Gefunden:
52,57 % C.	52,60 % C.
3,37 % H.	3,72 % H.

Ana-para-Dijod-ortho-Toluchinolin.



1 g ana-Amido-para-Jod-ortho-Toluchinolin löste ich in einer Mischung von 2 Teilen konzentrierter H_2SO_4 und 3 Teilen Wasser. Die Lösung wurde in der üblichen Weise mit 0,25 g $NaNO_2$ in 3 g H_2O diazotiert und zu der Diazolösung allmählich eine Lösung von 1 g KJ in wenig Wasser hinzugegeben. Ich erwärmte dann bis zur Beendigung der Reaktion kurze Zeit auf dem Dampfbade und versuchte schließlich die mit NaOH ausgefällte Base mit Wasserdampf überzutreiben. Im Laufe mehrerer Stunden ging aber nur sehr wenig über. Ich unterbrach deshalb die Destillation, filtrierte den im Destillationskolben verbliebenen festen Rückstand von der überstehenden klaren Flüssigkeit ab und zog diesen Rückstand, nachdem er lufttrocken geworden war, mit Alkohol aus. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierte das ana-para-Dijod-ortho-Toluchinolin in roten Nadeln aus. Diese wurden abfiltriert und über das schwerlösliche saure, schwefelsaure Salz, schließlich durch Kochen mit Tierkohle gereinigt. Aus der jetzt völlig klaren, farblosen alkoholischen Lösung kristallisierte das Dijodprodukt in langen, weißen Nadeln, die bei 115° schmolzen. Das mit Wasserdampf übergegangene Produkt zeigte denselben Schmelzpunkt.

Analyse:

J-Bestimmung.

Sbst.: 0,1018 g, AgJ: 0,1207 g.

$C_{10}H_7NJ_2$ (Mol.-Gew. 395)

Berechnet:	Gefunden:
64,28% J.	64,09% J.

Der Schmelzpunkt des vorliegenden Produktes stimmte gut mit dem des früher dargestellten ana-para-Dijod-ortho-Toluchinolins überein. Da man also aus dem Nitro- oder Amido-ana-Jod-ortho-Toluchinolin und aus dem Nitro- oder Amido-para-Jod-ortho-Toluchinolin das gleiche und zwar das para-ana-Dijod-ortho-Toluchinolin erhält, so ist damit sicher nachgewiesen, daß die Nitrierung des ana-Jod-ortho-Toluchinolins in der para-Stellung und diejenige des para-Jod-ortho-Toluchinolins in der ana-Stellung erfolgt.

Saures schwefelsaures Salz des ana-para-Dijod-ortho-Toluchinolins.

J

J

CH_3 $N \cdot H_2SO_4$

Trotz des stark sauren Einflusses der beiden Jod-Atome zeigt das ana-para-Dijod-ortho-Toluchinolin noch basische Eigenschaften. Es bildet mit Säuren leicht Salze.

Ich stellte genau wie vorher das Dijodprodukt dar, zog aber diesmal den festen Rückstand sofort mit verdünnter H_2SO_4 aus. Die dunkel gefärbte Lösung kochte ich mit Tierkohle auf, filtrierte und überließ die klare

Lösung der Kristallisation. Im Laufe eines Tages schied sich das Salz in kleinen, gelblichweißen Nadeln ab. Diese wurden abfiltriert, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab, daß das Salz das saure Sulfat darstellt, welches $1^1/_2$ Moleküle H_2O enthält.

Analyse:

Kristallwasserbestimmung.

Sbst.: 0,1449 g, H_2O: 0,0078 g.

$C_{10}H_7NJ_2 \cdot H_2SO_4 + 1^1/_2$ Mol. H_2O (Mol.-Gew. 520).

Berechnet:	Gefunden:
5,19% H_2O.	5,38% H_2O.

SO_4-Bestimmung.

Sbst.: 0,1371 g, $BaSO_4$: 0,0654

$C_{10}H_7NJ_2 \cdot H_2SO_4$ (Mol.-Gew. 493).

Berechnet:	Gefunden:
19,47% SO_4.	19,62% SO_4.

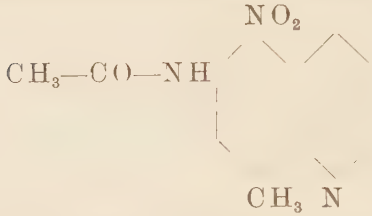
Da ich das ana-Jod-para-Amido-ortho-Toluchinolin durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung nicht rein erhalten konnte, versuchte ich dieses Produkt auf einem anderen Wege zu gewinnen. Wenn man para-Acetylamido-ortho-Toluchinolin nitriert und die erhaltene Nitroverbindung der Reduktion unterwirft, so müßte man das para-Acetylamido-ana-Amido-ortho-Toluchinolin erhalten. Durch Diazotierung und Einführung von Jod für die Diazogruppe wäre das ana-Jod-para-Acetylamido-ortho-Toluchinolin zu erwarten, das durch Abspaltung des Acetylrestes das gewünschte ana-Jod-para-Amido-ortho-Toluchinolin liefern sollte.

Dieser Gedanke ließ sich nicht verwirklichen. Es zeigte sich vielmehr, daß auch hierbei, genau wie bei

den entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe, Anhydrobasen gebildet werden.

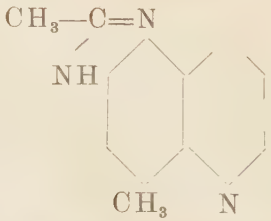
Als Ausgangsprodukt diente mir das schon früher beschriebene para-Amido-ortho-Toluchinolin; dieses acetylierte ich nach einer Vorschrift von Wolf Müller[1]. Das Reaktionsprodukt zeigte den von Müller angegebenen Schmelzpunkt von 170°.

Para-Acetylamido-ana-Nitro-ortho-Toluchinolin.



Das para-Acetylamido-ortho-Toluchinolin nitrierte ich nach Angaben von Schöffel, der diese Verbindung im hiesigen Laboratorium zuerst dargestellt hat. Ich trug 1 g des Acetylamido-ortho-Toluchinolins in eine Mischung von 8 g konzentrierter H_2SO_4 und 6 g rauchender HNO_3 (spez. Gew. 1,52) unter Eiskühlung ein. Wenn alles gelöst war, goß ich in viel Wasser und fällte die Nitroverbindung unter Eiskühlung mit konzentriertem Ammoniak. Schmelzpunkt: 201°.

Anhydro-ana-Amido-para-Acetylamido-ortho-Toluchinolin.



[1] Müller, Inaug.-Diss. Freiburg 1897.

Die schon oft angewandte Reduktionsmethode der Verreibung der Nitroververbindung mit Eisenpulver und Essigsäure lieferte nur verschwindende Ausbeuten an Amidoprodukt. Ich erhitzte deshalb, indem ich den bei der Reduktion von ana-Nitro-ortho-Toluchinolin benutzten Weg einschlug, 3 g des ana-Nitro-para-Acetylamido-ortho-Toluchinolins 4 Stunden lang mit 4 g Eisessig, 87 ccm H_2O und 2 g Eisenpulver am Rückflußkühler auf dem Dampfbade. Nach Beendigung der Reaktion wurde das gebildete Eisenoxyd abfiltriert und das Filtrat mit konzentriertem Ammoniak alkalisch gemacht. Da in der ammoniakalischen Lösung noch viel Eisenoxydul enthalten war, das erst allmählich durch Oxydation an der Luft als Eisenhydroxyd ausfiel, wurde die Flüssigkeit nochmals längere Zeit zum Sieden erhitzt unb heiß filtriert. Aus dem klaren Filtrat kristallisierte nach stärkerem Eindampfen eine dunkle Kristallmasse, die durch häufiges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Auf diese Weise erhielt ich gelblich weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 114°.

Weitere Mengen waren aus der Mutterlauge noch zu erhalten. Wie das Verhalten der Verbindung — sie ließ sich nicht verseifen und nicht diazotieren — und ihre Analyse bewiesen, war durch Wasseraustritt aus dem intermediär gebildeten ana-Amido-para-Acetylamido-ortho-Toluchinolin eine Anhydroverbindung entstanden. Diese enthielt 2 Moleküle Kristallwasser.

Analyse:

Kristallwasserbestimmung.

Sbst.: 0,4912 g, H_2O: 0,0740 g.

$C_{12}H_{11}N_3 + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 233).

Berechnet:	Gefunden:
15,44 % H_2O.	15,06 % H_2O.

C- und H-Bestimmung.

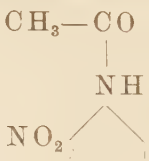
Sbst.: 0,1548 g, CO_2: 0,4125 g, H_2O: 0,0850 g.
$C_{12}H_{11}N_3$ (Mol.-Gew. 197).

Berechnet:	Gefunden:
73,09 % C.	72,67 % C.
5,62 % H.	6,14 % H.

Einiges Interesse mußte nach diesem Ergebnis das Verhalten des ana-Acetylamido-para-Nitro-ortho-Toluchinolins bei der Reduktion beanspruchen. Ich führte deshalb auch diese Reaktion aus.

Als Ausgangssubstanz diente mir das schon angeführte ana-Amido-ortho-Toluchinolin. Dieses war schon von Noelting und Trautmann[1] durch Kochen mit Eisessig unter Zusatz von Essigsäureanhydrid acetyliert worden.

Ana-Acetylamido-para-Nitro-ortho-Toluchinolin.

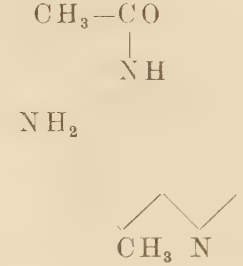


Das ana-Acetylamido-ortho-Toluchinolin ist ebenfalls von Schöffel nitriert worden. Ich verfuhr nach seinen Angaben in der Weise, daß ich 5 g der Acetylverbindung langsam in eine Mischung von 40 g konzentrierter H_2SO_4 und 30 g rauchender HNO_3 unter Kühlung eintrug. War alles gelöst, so goß ich in viel

[1] Noelting und Trautmann, B. 23, 3675.

Wasser, neutralisierte mit konzentriertem Ammoniak und filtrierte die entstandene Nitroverbindung ab. Schmelzpunkt: 248°.

Para-Amido-ana-Acetylamido-ortho-Toluchinolin.



Das ana-Acetylamido-para-Nitro-ortho-Toluchinolin wurde genau entsprechend dem vorher besprochenen ana-Nitro-para-Acetylamido-ortho-Toluchinolin durch Erhitzen mit Eisenpulver, Essigsäure und Wasser reduziert. Der Schmelzpunkt des entstehenden Produktes lag zwischen 110 und 190°. Durch Umkristallisieren der Substanz war kein konstanter Schmelzpunkt zu erzielen. Es war also anzunehmen, daß ich ein Gemisch von Verbindungen vor mir hatte, die ohne weiteres nicht von einander zu trennen waren. Ich kochte jetzt das Gemisch eine halbe Stunde am Rückflußkühler mit konzentrierter HCl, goß die rötlich gefärbte Lösung dann in Wasser, machte mit konzentriertem Ammoniak alkalisch und erhielt auf diese Weise eine Substanz, die konstant bei 114° schmolz. Da ich für die Analyse größere Mengen dieser Verbindung brauchte, führte ich die Reduktion von ana-Acetylamido-para-Nitro-ortho-Toluchinolin noch einmal aus, verfuhr dabei genau wie oben, erwärmte nur diesmal etwas länger. Ich erhielt eine Substanz, die konstant bei 246° schmolz. Wie die Analysen bewiesen, handelte es sich um das ana-Acetylamido-para-Amido-ortho-Toluchinolin. Bei dieser Stel-

lung der Substituenten läßt sich also ein Zwischenprodukt fassen, das allerdings sehr leicht mit Säuren die Anhydroverbindung bildet. Das ana-Acetylamido-para-Amido-ortho-Toluchinolin unterscheidet sich von der entsprechenden Anhydrobase sowohl durch seine Kristallform wie durch seine viel geringere Löslichkeit in Wasser und durch seinen Schmelzpunkt. Die Verbindung kristallisiert in eigentümlichen, sichelförmigen Gebilden, die kein Kristallwasser enthalten.

Analyse:

N-Bestimmung.

Sbst.: 0,1045 g, N: 18,15 ccm bei 21°; 745 mm.

$C_{12}H_{13}N_3O$ (Mol.-Gew. 215).

Berechnet:	Gefunden:
19,54% N.	19,26% N.

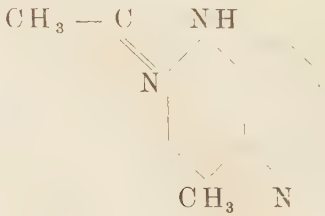
C- und H-Bestimmung.

Sbst.: 0,1020 g, CO_2; 0,2500 g, HO_2: 0,0555 g.

$C_{12}H_{13}N_3O$ (Mol.-Gew. 215).

Berechnet:	Gefunden:
67,00% C.	66,85% C.
6,09% H.	6,08% H.

Anhydro-ana-Acytelamido-para-Amido-ortho-Toluchinolin.



Ich erwärmte das ana-Acetylamido-para-Amido-ortho-Toluchinolin eine halbe Stunde mit konzentrierter HCl am Rückflußkühler, goß die rote Lösung in wenig Wasser und versetzte mit konzentriertem Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion. Nach einigem Stehen fiel die Anhydrobase als kristallinischer Niederschlag aus. Diese zeigte denselben Schmelzpunkt von 115° wie das schon früher erhaltene Produkt. Die Base kristallisiert in kleinen Nadeln und enthält 2 Moleküle Kristallwasser, das sie nur schwer verliert. Man muß deshalb mehrere Stunden bei 130° trocknen.

Analyse:

Kristallwasserbestimmung.

Sbst.: 0,1298 g, H_2O: 0,0197 g.

$C_{12}H_{11}N_3 + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 233).

Berechnet:	Gefunden:
15,44% H_2O.	15,17% H_2O.

N-Bestimmung.

Sbst.: 0,1152 g, N: 21,3 ccm bei 17°; 750 mm.

$C_{12}H_{11}N_3$ (wasserfrei) (Mol.-Gew. 197).

Berechnet:	Gefunden:
21,33% N.	21,06% N.

C- und H-Bestimmung.

Sbst.: 0,1100 g, CO_2; 0,2939 g, H_2O: 0,0562 g.

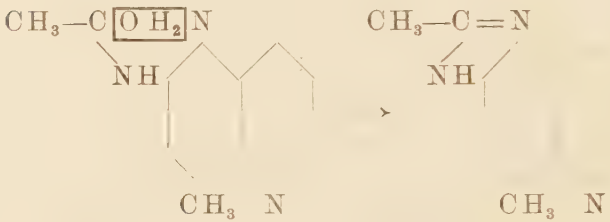
$C_{12}H_{11}N_3$ (Mol.-Gew. 197).

Berechnet:	Gefunden:
73,09% C.	72,87% C.
5,62% H.	5,71% H.

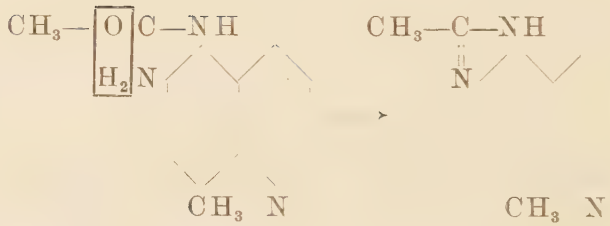
Es mußte auffallen, daß die aus den beiden isomeren Amido-Acetylamido-ortho-Toluchinolinen erhaltenen Anhydrobasen sowohl im Schmelzpunkt als auch in

der Kristallform und im Wassergehalt überraschende Übereinstimmung zeigten. Aus diesem Grunde lag die Vermutung nahe, daß bei der Wasserabspaltung bei dem einen oder anderen Produkt eine Umlagerung eintrat, sodaß schließlich ein und dieselbe Anhydrobase enstand. Nimmt man zunächst an, daß in den beiden Amido-Acetylamido-Toluchinolinen die Wasserabspaltung in der gleichen Weise stattfindet und zwar zwischen der NH_2-Gruppe und der CO-Gruppe, so müssen unbedingt zwei verschiedene Formen entstehen, wie die folgenden Formeln zeigen:

1.



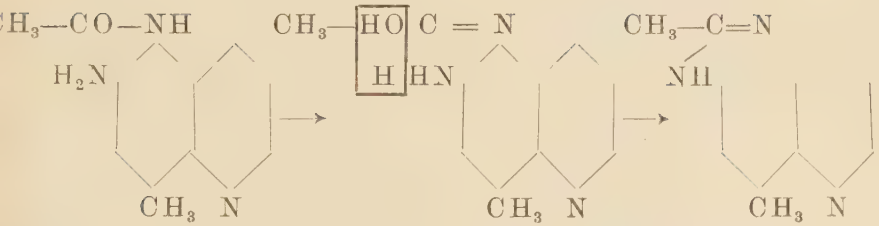
2.



Es liegt nun aber die Möglichkeit vor, daß in einem Falle die Acetylverbindung des Amidotoluchinolins sich in die isomere Enolform umlagert und diese dann H_2O abspaltet. Auf diese Weise läßt sich erklären, daß die Acetyldiamidotoluchinoline bei der Anhydrisierung die nämliche Anhydrobase liefern können, was die folgenden Gleichungen veranschaulichen.

1.

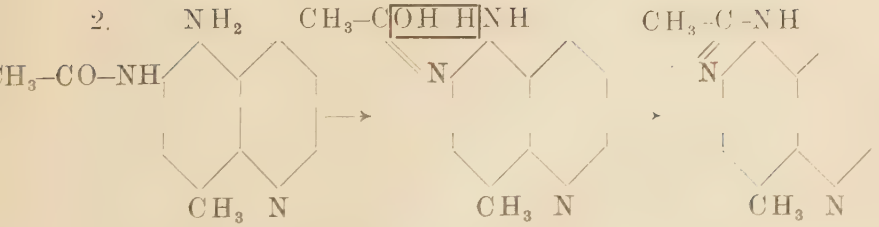
2.



oder:

1.

2.



Zusammenstellung.

1. Das ana-Jod-ortho-Toluchinolin kann durch Oxydation mittels Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu der ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure oxydiert werden. Die Ausbeuten sind dabei verhältnismäßig gut.

2. Die ana-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure bildet sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze, von denen einige dargestellt wurden. Ebenso wurden von ihr auch Ester erhalten.

3. Die Nitrierung des ana-Jod-ortho-Toluchinolins gelingt nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln; man erhält dabei die para-Nitro-Verbindung.

4. Die Reduktion zu dem entsprechenden Amin kann mit Eisenpulver ausgeführt werden, doch läßt sich das para-Amido-ana-Jod-ortho-Toluchinolin nicht ganz rein gewinnen. Es läßt sich aber durch Diazotieren und Einführung von Jod ein Dijod-ortho-Toluchinolin darstellen.

5. Das bisher noch unbekannte para-Jod-ortho-Toluchinolin konnte ich aus dem betreffenden Amido-ortho-Toluchinolin nach der üblichen Methode durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod erhalten.

6. Sowohl das para-Jod- als auch das ana-Jod-ortho-Toluchinolin bilden noch Jodmethylate, die sich nach der Decker'schen Methode glatt zu den entsprechenden Chinolonen oxydieren lassen.

7. Die Nitrierung des para-Jod-ortho-Toluchinolins gelingt sehr leicht, und es entsteht das ana-Nitroderivat.

8. Die Reduktion zu dem entsprechenden Amin läßt sich ebenfalls leicht bewerkstelligen. Das para-Jod-ana-Amido-ortho-Toluchinolin wurde durch einige Derivate gekennzeichnet.

Aus ihm läßt sich ebenfalls ein Dijodtoluchinolin

gewinnen, welches mit dem aus ana-Jod-ortho-Toluchinolin gewonnenen identisch ist.

9. Die Tatsache, daß aus dem Nitro- oder Amido-ana-Jod-ortho-Toluchinolin und aus dem Nitro- oder Amido-para-Jod-ortho-Toluchinolin das gleiche Dijod-ortho-Toluchinolin gebildet wird, beweist, daß beim Nitrieren des ana-Jod-ortho-Toluchinolins von der Nitrogruppe die para-Stellung und beim Nitrieren des para-Jod-ortho-Toluchinolins die ana-Stellung eingenommen wird.

10. Während die Oxydation des ana-Jod-ortho-Toluchinolins zu der entsprechenden Karbonsäure mittels Chromsäure leicht und in guter Ausbeute gelingt, ist diese Reaktion beim para-Jod-ortho-Toluchinolin nicht ausführbar.

Doch konnte ich die para-Jod-ortho-Chinolinkarbonsäure auf einem Umwege, nämlich aus der para-Amido-ortho-Chinolinkarbonsäure, durch Einführung von Jod über die Diazoverbindung gewinnen.

11. Wird ana-Nitro-para-Acetylamido-ortho-Tulochinolin der Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure unterworfen, so entsteht nicht das zu erwartende ana-Amido-para-Acetylamido-ortho-Toluchinolin, sondern es bildet sich durch H_2O-Abspaltung daraus gleich die entsprechende Anhydrobase.

Bei der Reduktion des para-Nitro-ana-Acetylamido-ortho-Toluchinolins erhält man die betreffende Amidoverbindung nämlich das para-Amido-ana-Acetylamido-ortho-Toluchinolin. Versucht man jedoch in dieser Verbindung durch Kochen mit HCl den Acetylrest abzuspalten, so tritt ebenfalls unter H_2O Austritt die Anhydrisierung und Bildung der Anhydrobase ein.

12. Die beiden erhaltenen Anhydrobasen zeigen derart übereinstimmende Eigenschaften, daß sie als identisch zu erachten sind, was seine Erklärung darin findet, daß bei einer Form die Anhydrisierung in der Enolform vor sich geht.

Die vorliegende Arbeit wurde in der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. auf Veranlassung von Herrn Dr. J. Howitz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Dr. J. Howitz für die mir jederzeit freundlichst gewährte Hilfe und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Br., im Juni 1911.

Wilhelm Pungs.